

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08K 3/22, 7/22, 9/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/09599
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	24. Februar 2000 (24.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04980		(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 14. Juli 1999 (14.07.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 36 580.2 12. August 1998 (12.08.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SÜD-CHEMIE AG [DE/DE]; Lenbachplatz 6, D-80333 München (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ENGELHARDT, Thomas [DE/DE]; Haxthausen 8, D-85354 Freising (DE). SCHALL, Norbert [DE/DE]; Am alten Brunnen 12 f, D-85659 Forstern (DE). SELLMAYR, Petra [DE/DE]; Zuzsdorferstrasse 8, D-85456 Wartenberg (DE). COUTELLE, Helmut [DE/DE]; Ismaningerstrasse 66, D-85356 Freising (DE). DEKANY, Imre [HU/HU]; Nemestakacs 10, H-6720 Szeged (HU). PATZKO, Agnes [HU/HU]; Revai 8, H-6720 Szeged (HU).			
(74) Anwälte: SPLANEMANN, Rainer usw.; Tal 13, D-80331 München (DE).			
(54) Title: COMPOSITE MATERIAL WITH A POLYMER MATRIX AND ANIONICALLY INTERCALATED STRATIFIED DOUBLE HYDROXIDES			
(54) Bezeichnung: VERBUNDMATERIAL MIT POLYMERMATRIX UND ANIONISCH INTERKALIERTEN SCHICHTFÖRMIGEN DOPPELHYDROXIDEN			
(57) Abstract <p>Disclosed is a composite material containing a polymer matrix and organically modified double-layer hydroxides, characterized in that the double-layer hydroxides are intercalated with monomer or oligomer anionic organic compounds with more than 6 carbon atoms or when the compounds contain less than 6 carbon atoms at least one double bond is provided, whereby the distance between the layers of the intercalated double layer hydroxide, which can be determined by x-rays, before incorporation into the polymer matrix is at least 1.5 nm. The invention also relates to a method for producing the above defined composite material, comprising the following steps: a) production of an organically intercalated double-layer hydroxide, as defined above; b) incorporation of the organically intercalated double-layer hydroxide into a monomer, oligomer or polymer; c) optionally, polycondensation, polymerization or thermal or chemical cross-linking of said monomers or oligomers; and d) further processing of the composite material thus obtained by casting, extruding and/or injection moulding.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Beschrieben wird ein Verbundmaterial, enthaltend eine Polymermatrix und organisch modifizierte Doppelschichthydroxide, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Doppelschichthydroxide mit monomeren oder oligomeren anionischen organischen Verbindungen mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen oder, wenn die Verbindungen weniger als 6 Kohlenstoffatome enthalten, mindestens eine Doppelbindung vorhanden ist, interkaliert sind, wobei der röntgenometrisch bestimmbare Abstand zwischen den Schichten des interkalierten Doppelschichthydroxids vor dem Einbau in die Polymermatrix mindestens 1,5 nm beträgt. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des vorstehend definierten Verbundmaterials, welches folgende Schritte umfaßt: a) Herstellung eines organisch interkalierten Doppelschichthydroxids, wie vorstehend definiert; b) Einarbeitung des organisch interkalierten Doppelschichthydroxids in ein Monomer, Oligomer oder Polymer; c) ggf. Durchführung einer röntgenometrischen Polykondensation, Polymerisation oder einer thermischen bzw. chemischen Vernetzung der Monomere bzw. Oligomere; und d) Weiterverarbeitung des erhaltenen Verbundmaterials durch Gießen, Extrudieren und/oder Spritzgießen.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verbundmaterial mit Polymermatrix und anionisch
interkalierten schichtförmigen Doppelhydroxiden

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verbundmaterial, enthaltend eine Polymermatrix und organisch modifizierte schichtförmige Doppelhydroxide (nachstehend der Einfachheit halber als "Doppelschichhydroxide" bezeichnet).

Die mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften von Polymerwerkstoffen können durch den Zusatz von Füllstoffen signifikant verbessert werden, wobei sich Füllstoffe mit einem hohen Längen:Dicken-Verhältnis besonders vorteilhaft verhalten. Aus diesem Grunde werden faserförmige (z.B. Glasfasern) oder plättchenförmige Füllstoffe bevorzugt. Das Längen:Dicken-Verhältnis konventioneller plättchenförmiger Füllstoffe, wie Kaolin, Glimmer oder Vermiculit, liegt bei etwa 1:10.

Durch die Einarbeitung von sogenannten Nanocomposit-Füllstoffen auf Basis organisch interkalierter Schichtsilicate lassen sich auch bei Füllgraden unter 10% sehr deutliche Eigenschaftsverbesserungen erzielen. Unter Nanocomposits versteht man im allgemeinen anisometrische Füllstoffe mit einer Dicke von etwa 1 bis 10 nm und einem Durchmesser von etwa 100 bis 1000 nm. Insbesondere gelingt es bei der Einarbeitung der Nanocomposit-Füllstoffe, die Steifigkeit von Thermoplasten bei Erhalt der Zähigkeit anzuheben. Darüber hinaus werden durch Nanocomposit-Füllstoffe auf Schichtsilicat-Basis die thermische Beständigkeit, die Barriereigenschaften und der Flammenschutz verbessert.

Die besonderen Eigenschaften von Schichtsilicat-Nanocomposit-Füllstoffen lassen sich durch die stark ausgeprägte Anisotropie erklären. Bei der Polymerisation bzw. Extrusion der Verbundwerkstoffe aus Polymer und Nanocomposit-Füllstoff kommt es weiterhin zu einer Exfolierung der Schichtsilicateilchen. Hierdurch läßt sich der Nanocomposit-Füllstoff gleichmäßig im Polymer dispergieren.

Die meisten der bekannten Nanocomposit-Füllstoffe werden aus natürlichen, quellfähigen smektitischen Tonmineralien, wie Montmorillonit, Stevensit, Saponit oder Hectorit, hergestellt. Diese natürlichen Rohstoffe enthalten Begleitmineralien, wie Quarz und Feldspat, die in aufwendigen Verfahren entfernt werden müssen. Ein Verbleib dieser Begleitmineralien würde die Eigenschaften der Polymer-Verbundmaterialien verschlechtern.

Ein weiterer Nachteil der verwendeten natürlichen Tonmineralien ist deren Eigenfarbe. Diese Eigenfarbe verhindert, daß absolut weiße Verbundmaterialien hergestellt werden können.

Alle quellfähigen smektitischen Tonmineralien verfügen über eine negative Oberflächenladung, die eine Interkalierung mit kationischen oder nichtionischen Molekülen notwendig macht.

Die bevorzugt eingesetzten quaternären Ammoniumverbindungen bzw. protonierten Amine sind relativ kostspielig und erlauben keine preiswerte Herstellung der Nanocomposit-Füllstoffe.

Im einzelnen wird auf folgenden Stand der Technik verwiesen.

Die DE-A-3 632 865 beschreibt die Herstellung von Polyamid-Nanocomposit-Werkstoffen. Hierzu wird ein natürliches smektitisches Tonmineral, vorzugsweise Bentonit, mit sauren Amino-carbonsäuren interkaliert, wobei es zu einer Schichtaufweitung auf 1,8 nm kommt. Anschließend wird der organisch interkalierte Bentonit in flüssigem Caprolactam eindispersiert. Nach Zugabe eines basischen Polymerisationskatalysators und eines Aktivators erfolgt die Polymerisation zum Polyamid. Nach Abschluß der Polymerisationsreaktion wird die Schmelze aus dem Reaktor ausgetragen und zu einem Granulat verarbeitet. Dieses Granulat wird abschließend getrocknet und kann durch Extrusion bzw. nach dem Spritzgußverfahren zu Formteilen weiterverarbeitet werden.

Weitere Nanocomposit-Werkstoffe auf Smektit-Basis sind in der DE-A-3 808 623, EP-A-0 459 472, DE-A-38 06 548, EP-A-747 451, US-A-5 578 672 und WO 93/11 1190 beschrieben.

Die WO 94/11430 beschreibt ebenfalls einen kristallisierten Polyamid-Nanocomposit-Werkstoff. Als Nanocomposit-Füllstoffe werden bevorzugt natürliche Tonminerale, insbesondere Smektitite genannt, die zuvor mit Aminen, quaternären Ammoniumverbindungen bzw. Silanen interkaliert wurden. Weiterhin ist angegeben, daß gewisse Doppelschichthydroxide ohne vorherige Interkalierung in anionische Polymere eingearbeitet werden können.

Die WO 97/31057 beschreibt ebenfalls Polymer-Nanocomposit-Werkstoffe, die organisch interkalierte Schichtverbindungen, wie Tonminerale, kristalline Kieselsäuren und Doppelschicht-

hydroxide als Nanocomposit-Füllstoff enthalten. Die Interkalation erfolgt durch den Einbau von organischen und anorganischen Interkalantien; erstere sind u.a. nichtionische kationische und amphotere Tenside, letztere sind im allgemeinen kolloidale Oxide mit positiver Oberflächenladung.

Auf der anderen Seite existiert Stand der Technik über die Modifizierung von Doppelschichthydroxiden.

Die DE-A-40 34 305 beschreibt die Herstellung von hydrophobierten Doppelschichthydroxiden und ihre Verwendung als Ethoxylierungskatalysator. Zur Hydrophobierung wird Hydrotalcit mit verschiedenen Carbonsäurederivaten umgesetzt. Der Druckschrift sind keine Hinweise auf die Interkalation bzw. die Verwendung hydrophobierter Hydrotalcite als Nanocomposit-Füllstoffe zu entnehmen.

Die DE-A-37 31 919 beschreibt ebenfalls die Herstellung von hydrophobierten Doppelschichthydroxiden mit Hilfe von Fettsäurederivaten. Die hydrophobierten Doppelschichthydroxide sollen sich als rheologische Additive für kosmetische Salben und Pasten eignen. Es fehlt jeder Hinweis auf die Verwendungsmöglichkeit derartig hydrophobierter Schichtverbindungen als Füllstoffe für Polymere.

Die EP-A-0 189 899 beschreibt polymere Beschichtungen, die oberflächenmodifizierte Hydrotalcite zur Verbesserung des Korrosionsschutzes enthalten. Der Hydrotalcit ist vorzugsweise mit Carbonat- bzw. Hydroxy-Ionen interkaliert und zur besseren Dispergierung im Polymer mit 1 - 10% Fettsäure oberflächenbehandelt. Es fehlen Hinweise darauf, daß der Hydrotalcit mit Fettsäuren interkaliert ist.

Auch die US-A-4,761,188 beschreibt anorganisch interkalierte Hydrotalcite als Korrosionsschutzpigmente in Lacksystemen. Auch hier erfolgt zur besseren Verteilung der Hydrotalcitpar-

tikel lediglich eine Oberflächenbehandlung mit 1 - 10% Oberflächenbehandlungsmitteln, wie Fettsäuren, Silanen oder Titanaten.

Die DE-A-30 19 632 beschreibt die Verwendung von anorganischen Hydrotalciten mit niedriger spezifischer Oberfläche als Verarbeitungsstabilisatoren für halogenhaltige Polymere. Die Zugabemenge liegt zwischen 0,01 und 2%. Zur besseren Dispergierung des grobteiligen Hydrotalcits im Polymer erfolgt eine Oberflächenbehandlung mit vorzugsweise 5 Gew.-% Natriumstearat oder sonstigen anionischen oberflächenaktiven Mitteln. Es fehlen Hinweise auf die Interkalierung mit den genannten oberflächenaktiven Substanzen.

Die EP-A-01 42 773 beschreibt den Zusatz von Hydrotalciten, die mit 1 - 10% Fettsäuresalzen oberflächenbeschichtet sind, zu Kunststofffolien, um die IR-Adsorptionseigenschaften derartiger Folien zu verbessern. Auch hier ist aufgrund der geringen Zusatzmengen der Oberflächenbehandlungsmittel eine Interkalierung durch diese Mittel auszuschließen.

Die EP-A-05 86 446 beschreibt PVC-Stabilisierungsmittel unter Verwendung von modifizierten Hydrotalciten. Die Modifizierung erfolgt hierbei durch wasserlösliche Polymere, vorzugsweise Methacryl- und Acrylsäurederivate in Kombination mit Polyolen bzw. epoxidierten Carbonsäureestern. Es fehlt jeder Hinweis auf eine Interkalation der Hydrotalcite.

Dékány et al. (Colloid Polymer Sci. 275 (1997), S. 581-688) beschreiben die Interkalierung von Doppelschichthydroxiden mit Natrium-Dodecylsulfat und Natriumdodecylbenzylsulfat. Die Autoren beobachten eine Schichtaufweitung von 0,8 auf 2,4 bzw. 2,6 nm. In Anwesenheit organischer Lösungsmittel, wie n-Heptan bzw. n-Propanol kommt es zu einer weiteren Schichtaufweitung bis 3,7 nm. Es fehlen Hinweise auf die Verwendung derartiger

interkalierter Doppelschichthydroxide als Füllstoffe für Polymere.

Oriakhi et al. (J. Mater. Chem. 6 (1996), S.103-107) beschreiben die Interkalation von verschiedenen wasserlöslichen Polymeren, wie Polyacrylsäure, Polyvinylsulfonat und Polystyrolsulfonat, in Doppelschichthydroxide. Die Autoren beobachten eine maximale Schichtaufweitung auf 2,1 nm. Die organischen Hydrotalcit-Interkalate bilden grobe Partikel. Eine Verwendung als Nanocomposit-Füllstoff ist daher auszuschließen.

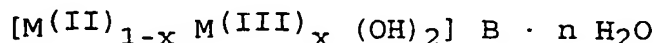
Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß organisch modifizierte Doppelschichthydroxide als Füllstoffe in polymeren Werkstoffen geeignet sind, falls es bei der vorangegangenen Interkalation mit gewissen anorganischen Anionen zu einer Aufweitung des Schichtabstandes auf mindestens 1,5 nm kommt.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verbundmaterial, enthaltend eine Polymermatrix und organisch modifizierte Doppelschichthydroxide, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Doppelschichthydroxide mit monomeren oder oligomeren anionischen organischen Verbindungen mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen oder, wenn die Verbindungen weniger als 6 Kohlenstoffatome enthalten, mindestens eine Doppelbindung vorhanden ist, interkaliert sind, wobei der roentgenometrisch bestimmbare Abstand zwischen den Schichten des interkalierten Doppelschichthydroxids vor dem Einbau in die Polymermatrix mindestens 1,5 nm beträgt.

Die nachstehend kurz als "anionisch interkaliert" bezeichneten Doppelschichthydroxide können im gewissen Sinn als "Nanocomposits" bezeichnet werden, da sie ähnliche Schichtabstände und Durchmesser wie die Nanocomposits auf der Basis von smektitischen Schichtsilicaten haben. Nach dem Einbau in die Polymermatrix findet eine zusätzliche Aufweitung der Schichtabstände statt, was sich darin äußert, daß der auf den Schichtabstand

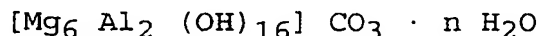
zurückzuführende Roentgenbeugungsreflex (003-Reflex) praktisch verschwunden ist.

Doppelschichthydroxide sind zweidimensionale anorganische Polykationen mit innerkristallinem Ladungsausgleich und können durch die folgende allgemeine Formel beschrieben werden:



wobei $M^{(II)}$ ein zweiwertiges Metallion, $M^{(III)}$ ein dreiwertiges Metallion, B ein ein- oder mehrbasisches organisches oder anorganisches Anion und $n = 0 - 10$ bedeuten. Es gibt natürliche und synthetische Doppelschichthydroxide, wobei $M^{(II)}$ ein zweiwertiges Ion, z.B. des Magnesiums, Zinks, Calciums, Eisens, Kobalts, Kupfers, Cadmiums, Nickels und/oder Mangans und $M^{(III)}$ ein dreiwertiges Ion, z.B. des Aluminiums, Eisens, Bors, Mangans, Wismuts und/oder Cers ist.

Ein in der Natur vorkommendes Mineral mit Doppelschichtstruktur ist der Hydrotalcit, der sich vom Mineral Brucit ableitet und folgender Idealformel genügt:



Im Hydrotalcit sind einige Magnesiumionen durch Aluminiumionen ersetzt, wodurch die Einzelschicht eine positive Ladung erhält. Diese wird durch Carbonat-Anionen ausgeglichen, die sich zusammen mit Kristallwasser in den Zwischenschichten befinden.

Die schichtförmigen Doppelschichthydroxide können leicht durch die Umsetzung von zwei- und dreiwertigen Metallsalzlösungen kostengünstig hergestellt werden. Derartige synthetische Produkte brauchen im Gegensatz zu Bentonit-Nanocompositen nicht aufwendig ausgereinigt zu werden. Sie können durch geeignete Wahl der Synthesebedingungen völlig weiß hergestellt werden,

wodurch es auch gelingt, völlig weiße bzw. durchscheinende polymere Verbundmaterialien zu produzieren.

Im Gegensatz zu natürlichen und synthetischen smektitischen Schichtsilicaten verfügen Doppelschichthydroxide über eine positive Schichtladung, wodurch es gelingt, preiswerte anionische organische Moleküle, wie Fettsäuren und deren Derivate, zwischen die Hydrotalcitschichten zu interkalieren. Hierdurch kommt es zu einer Aufweitung der Schichtstruktur von etwa 0,7 nm auf über 1,5 nm. Vorzugsweise weisen die mit den anionischen organischen Verbindungen interkalierten Doppelschichthydroxide vor dem Einbau in die Polymermatrix einen Schichtabstand von mindestens 2,0 nm auf.

Diese Aufweitung der Schichtstruktur ist für die Verwendung als Nanocomposit-Füllstoff in polymeren Verbundmaterialien entscheidend. Unmodifizierte oder organisch modifizierte Doppelschichthydroxide, bei denen es zu keiner Schichtaufweitung kommt, sind als Nanocomposit-Füllstoff nicht geeignet.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei einer Modifizierung mit anionischen organischen Verbindungen unterhalb einer bestimmten Konzentration zunächst überhaupt keine Schichtaufweitung erfolgt, ab einer bestimmten Grenzkonzentration, die von der Art der anionischen organischen Verbindung abhängt, plötzlich eine Schichtaufweitung erfolgt. Im Zwischenbereich findet man einerseits Kristallite, bei denen überhaupt keine Schichtaufweitung erfolgt ist und Kristallite, bei denen das Maximum der Schichtaufweitung bereits erreicht ist. Es gibt also keine Kristallite mit einer mittleren Schichtaufweitung.

Für die Verwendung der erfindungsgemäßen organisch interkalierten Doppelschichthydroxide als Nanocomposit-Füllstoffe ist ein Austausch der anorganischen Zwischenschichtanionen durch organische Anionen notwendig. Da sich die Doppelschichthydroxide in der Carbonatform nur schlecht austauschen lassen,

werden die Doppelschichthydroxide mit einwertigen Anionen wie Cl^- und NO_3^- für die organische Interkalation bevorzugt.

Die Erfindung ist allgemein auf Doppelschichthydroxide anwendbar. Der Einfachheit halber wird jedoch nachstehend auf die Hydrotalcite Bezug genommen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Hydrotalcite werden unsubstituierte oder substituierte aliphatische und aromatische Carbonsäuren oder deren Alkalisalze bevorzugt. Zu den substituierten Carbonsäuren zählen die Hydroxycarbonsäuren, die Aminocarbonsäuren und die Halogencarbonsäuren. Weiterhin können ungesättigte Carbonsäuren, wie Acryl- und Methacrylsäuren, verwendet werden. Bevorzugte Monocarbonsäuren haben eine Kettenlänge zwischen 6 und 35 C-Atomen, wobei Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen bevorzugt werden.

Neben Monocarbonsäuren sind auch Dicarbonsäuren, Halbester der Dicarbonsäuren und deren Alkalisalze geeignet.

Darüber hinaus sind auch aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren, Alkylschwefelsäuren, Phosphorsäuren, Phosphonsäuren, Phosphinsäuren und deren entsprechenden Alkalisalze bzw. Halbester für die Interkalierung geeignet.

Die Kohlenstoffzahl der monomeren Interkalationsmoleküle kann bis 50, vorzugsweise bis 30 Kohlenstoffatome pro anionische Gruppe betragen.

Vorzugsweise sind bei den organisch interkalierten Hydrotalciten mehr als 5%, insbesondere etwa 5 bis 100%, vorzugsweise etwa 40 bis 100% der anorganischen Anionen durch organische Anionen ausgetauscht.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten organisch interkalierten Doppelschichthydroxide kann nach unterschiedlichen Methoden erfolgen:

a) Synthese von Doppelschichthydroxid in der Chlorid- bzw. Nitratform und anschließender Austausch mit den Alkalisalzen der Fettsäuren

Hierbei wird zunächst eine wäßrige Lösung von Verbindungen von zwei- und dreiwertigen Metallen, z.B. von Magnesium- und Aluminiumsalzen, mit Natronlauge auf einen pH-Wert zwischen 7 und 11 gebracht. Anschließend bildet sich bei erhöhter Temperatur (60 - 80°C oder unter hydrothermalen Bedingungen) im Verlauf weniger Stunden in Abwesenheit von CO₂ die Doppelschichthydroxidphase in der Chlorid- bzw. Nitratform aus. Der Anionenaustausch mit Alkalisalzen der Fettsäuren erfolgt ebenfalls in wäßriger Suspension bei erhöhter Temperatur, wobei die Menge dieser Verbindungen so gewählt wird, daß eine Schichtaufweitung auf mindestens 1,5 nm erfolgt. Die organisch interkalierten Doppelschichthydroxide werden dann nach bekannten Verfahren von der überstehenden Flüssigkeit abgetrennt, mit Wasser gewaschen und anschließend bei etwa 80°C getrocknet.

b) Synthese von Doppelschichthydroxid in Anwesenheit des organischen Anions

Die Synthese eines organisch interkalierten Doppelschichthydroxids kann auch direkt in Anwesenheit der Alkalisalze der entsprechenden organischen Anionen erfolgen. Hierzu wird z.B. eine wäßrige Lösung aus wasserlöslichen Magnesium- und Aluminiumsalzen mit Alkalien, z.B. mit Natronlauge, auf einen pH-Wert zwischen 9 und 11 eingestellt. Unmittelbar anschließend gibt man unter neutralen bis alkalischen Bedingungen eine wäßrige Lösung der einzutauschenden Anionen zu. Die Bildung des organisch interkalierten Doppelschichthydroxids unter Aufweitung des Schichtabstandes auf mindestens 1,5 nm erfolgt

innerhalb weniger Stunden bei vorzugsweise erhöhter Temperatur.

c) Calcinierung von carbonathaltigem Doppelschichthydroxid und anschließende Rehydratisierung in Anwesenheit der organischen Anionen

Diese Syntheseroute geht vom leicht erhältlichen Doppelschichthydroxid in der Carbonatform aus. Da die Carbonatform nur schlecht gegen andere Anionen eintauschbar ist, wird der Doppelschichthydroxid in der Carbonatform zunächst bei Temperaturen zwischen etwa 400 und 800°C calciniert. Hierbei entweicht Kohlendioxid mehr oder weniger vollständig, ohne daß die Schichtstruktur vollständig zusammenbricht. Man erhält ein amorphes Mischoxid, aber noch keinen Spinell. Bei der anschließenden Rehydratisierung in einer alkalischen wäßrigen Lösung der organischen Anionen werden diese Anionen direkt in die Schichtstruktur (Aufweitung auf mindestens 1,5 nm) interkaliert.

d) Austausch des Carbonats im Doppelschichthydroxid durch verdünnte Mineralsäuren und anschließende organische Interkalation

Durch vorsichtige Ansäuerung eines carbonathaltigen Hydrotalcits mit verdünnten Mineralsäuren (vorzugsweise mit einwertigen Säuren, aber auch mit H_2SO_4) erfolgt ein Austausch des Carbonats gegen das Anion der verwendeten Mineralsäuren. Hierbei müssen stark saure Bedingungen vermieden werden, da es anderenfalls zu einer Zerstörung der Doppelschichthydroxidstruktur kommt. Nach der entsprechenden Säurebehandlung erfolgt die Interkalation der organischen Anionen in wäßriger Lösung oder in Wasser-Alkohol-Gemischen (Schichtaufweitung auf mindestens 1,5 nm). Letztere werden für höhere Carbonsäuren verwendet, die in Wasser schwer löslich sind. Die organische Interkalation erfolgt ebenfalls bevorzugt bei erhöhter Tem-

peratur. Bei stark aciden organischen Säuren ist auch eine direkte Interkalation ohne vorherige Behandlung des Doppelschichthydroxids mit Mineralsäuren möglich.

Als Polymerphase für die erfindungsgemäßen Verbundmaterialien kommen nahezu alle technisch nutzbaren Polymerwerkstoffe in Frage.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundmaterialien aus der Polymermatrix und fein dispergierten Nanocomposit-Füllstoffen erfolgt nach an sich bekannten Verfahren. Im allgemeinen umfaßt das Herstellungsverfahren folgende Schritte:

- a) Herstellung eines organisch interkalierten Doppelschichthydroxids;
- b) Einarbeitung des organisch interkalierten Doppelschichthydroxids in ein Monomer, Oligomer oder Polymer, wobei vorzugsweise hochscherende Misch- und Dispergieraggregate verwendet werden;
- c) ggf. Durchführung einer Polykondensation, Polymerisation oder einer thermischen bzw. chemischen Vernetzung der Monomere bzw. Oligomere; und
- d) Weiterverarbeitung des erhaltenen Verbundmaterials durch Gießen, Extrudieren und/oder Spritzgießen.

Bevorzugt wird eine Dispergierung des organisch interkalierten Doppelschichthydroxids in Monomer- bzw. Oligomerlösung. Es können auch Schmelzen von Polymeren verwendet werden.

Geeignete Polymere sind z.B. Polyolefine, Polyhalogenkohlenwasserstoffe (z.B. PVC), Epoxide, Polyester, Acrylate, Methacrylate, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyamide, Polycarbonate und Kautschuk.

Bei der Dispergierung des organisch interkalierten Doppelschichthydroxids in gewissen Monomeren, wie Vinylchlorid, setzt man vorzugsweise einen Stabilisator hinzu. Polyolefine

werden vorzugsweise im schmelzflüssigen Zustand zugesetzt, da die radikalisch katalysierte Polymerisation von Monoolefinen durch das Doppelschichthydroxid gestört wird. Die Dispergierung von viskosen Substanzen erfolgt vorzugsweise unter Anwendung möglichst hoher Scherenergien. Als geeignete Dispergieraggregate kommen schnellaufende Rührwerke, Kolloidmühlen, Kneter, Extruder und andere Dispergieraggregate in Frage. Die Dispergierung kann hierbei bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur erfolgen.

Für verschiedene Anwendungsbereiche kann es vorteilhaft sein, die organisch interkalierten Doppelschichthydroxide direkt in schmelzflüssige Polymere, d.h. Thermoplaste, insbesondere Polyolefine, Polyhalogenkohlenwasserstoffe, z.B. PVC, Polyurethane, Polyester, Polyamide und thermoplastische Elastomere einzuarbeiten. Hierbei kommt insbesondere die Eincompounding mit Hilfe von hochscherenden Extrudern, Kneten oder Walzenstühlen in Frage. Kneter und Walzenstühle werden insbesondere bei der Einarbeitung in Elastomere bevorzugt.

Bei der Dispergierung des organisch interkalierten Doppelschichthydroxids in Monomerlösungen oder Polymerlösungen oder -schmelzen kommt es zu einer Interkalation des Monomers bzw. Polymers in die Zwischenschichträume des Doppelschichthydroxids. Dieses verursacht eine weitere Schichtaufweitung, was letztendlich zu einer gleichmäßigen Verteilung einzelner Doppelschichthydroxidlamellen im Polymer führt. Das Fehlen eines definierten roentgenographischen Schichtabstandes (003-Reflex) des organisch interkalierten Doppelschichthydroxids im Polymer ist ein Indiz für die notwendige, vollständige Dispergierung. Nur unter dieser Voraussetzung können Nanocomposit-Füllstoffe die angestrebten Eigenschaftsverbesserungen im Verbundwerkstoff erfüllen. Die vollständige Dispergierung führt auch zu einer Erhöhung der Transparenz des Verbundwerkstoffs.

Die nachfolgenden Beispiele belegen die hervorragenden mechanischen und flammschutztechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbundmaterialien.

Beispiel 1

a) Herstellung von Hydrotalcit in der Chloridform

In einem 10-Liter-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Stickstoff-Schutzgaseinleitung werden in 3 Liter decarbonisiertem Wasser nacheinander unter Rühren 203 g $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ und anschließend 121 g $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur gelöst. Dann gibt man bei Raumtemperatur soviel 10%ige Natriumhydroxidlösung zu, bis sich ein pH-Wert von 10,5 eingestellt hat. Anschließend erhitzt man das Reaktionsgemisch auf 80°C und hält diese Temperatur über einen Zeitraum von 24 h, wobei der Zutritt von CO_2 während der gesamten Reaktion ausgeschlossen werden muß.

Nach Abschluß der Reaktion läßt man die Suspension auf 30°C abkühlen und trennt den Feststoff ebenfalls unter Vermeidung von CO_2 -Zutritt auf einer Filternutsche von der Lösung ab. Der feuchte Filterkuchen wird dann dreimal mit 1 Liter decarbonisiertem Wasser unter CO_2 -Ausschluß gewaschen und danach in einem Vakuumtrockenschrank 24 h bei 110°C und 10 mbar getrocknet. Anschließend wird der getrocknete Filterkuchen auf einer Schlagstiftmühle auf eine Korngröße < 63 μm vermahlen.

Der Schichtabstand wurde roentgenometrisch zu 0,7 nm bestimmt.

b) Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Hydrotalcit-Stearinsäure-Interkalate durch Austausch der Chloridanionen durch Stearat-Anionen

In einem 10-Liter-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Stickstoff-Schutzgaseinleitung werden in 3 Liter

- 15 -

decarbonisiertem Wasser 140 g des nach Beispiel 1a hergestellten Hydrotalcits in der Chloridform unter kräftigem Rühren dispergiert. Dann wird auf eine Temperatur von 80°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur gibt man anschließend unter starkem Rühren über einen Zeitraum von 30 min 5 Liter einer Natriumstearatlösung zu, die 150 g Natriumstearat enthält. Anschließend wird diese Suspension 24 h bei 80° C weitergerührt. Die weitere Aufarbeitung des Reaktionsgemischs erfolgt analog Beispiel 1a.

Der Schichtabstand wurde roentgenometrisch zu 0,7 nm bestimmt.

Beispiel 2

a) Herstellung von Hydrotalcit in der Carbonatform

In einem 10-Liter-Reaktionsgefäß werden in 7 Liter demineralisiertem Wasser 203 g $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ und anschließend 121 g $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ gelöst. Dann wird mit 10%iger Natriumcarbonatlösung ein pH-Wert von 10,5 eingestellt. Das Reaktionsgemisch wird auf 80°C aufgeheizt und unter Rühren 24 h bei dieser Temperatur belassen. Der Feststoff wird anschließend über eine Filternutsche von der Flüssigkeit getrennt, der Filterkuchen wird dreimal mit 1 Liter demineralisiertem Wasser gewaschen. Der gewaschene Niederschlag wird anschließend bei 110°C 24 h lang in einem Umluftofen getrocknet und auf einer Schlagstiftmühle auf eine Korngröße < 63 μm vermahlen.

Der Schichtabstand wurde roentgenometrisch zu 0,7 nm bestimmt.

b) Mit Natriumstearat oberflächenmodifizierter Hydrotalcit (Vergleichsbeispiel)

250 g des nach Beispiel 2a hergestellten Hydrotalcits werden in 5 Liter demineralisiertem Wasser suspendiert und auf 80°C aufgeheizt. Dann gibt man 3 Liter einer wäßrigen Natrium-

stearatlösung zu, die 25 g Natriumstearat enthält. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei 80°C gerührt und anschließend über eine Filternutsche abfiltriert. Der Niederschlag wird dreimal mit je 1 Liter demineralisiertem Wasser gewaschen, 24 h lang bei 110°C im Umluftofen getrocknet und anschließend auf eine Korngröße < 63 µm vermahlen.

Der Schichtabstand wurde roentgenometrisch zu 0,7 nm bestimmt, d.h., es hatte keine Aufweitung des Schichtabstandes stattgefunden.

c) Herstellung von erfindungsgemäßen Hydrotalcit-Stearinsäure-Interkalaten durch Austausch der Carbonat-Ionen durch Behandlung mit Mineralsäuren und anschließende Interkalierung mit Natriumstearat

In einem 10-Liter-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Stickstoff-Schutzgaseinleitung werden in 5 Liter demineralisiertem Wasser 140 g des nach Beispiel 2a hergestellten Hydrotalcits dispergiert. Dann wird unter Rühren langsam eine 5%ige Salzsäurelösung in der Weise zugetropft, daß der pH-Wert auf 5,0 konstant gehalten wird. Kann keine weitere pH-Änderung mehr festgestellt werden, wird der Zufluß der Salzsäure unterbrochen, und das Reaktionsgemisch wird auf 80°C aufgeheizt, wobei über einen Zeitraum von 1 h Stickstoff (2 Liter/min) über ein Gaseinleitungsrohr durch das Reaktionsgemisch geblasen wird. Dann gibt man ebenfalls unter Schutzgas 5 Liter wäßrige Natriumstearatlösung zu, die 150 g Natriumstearat enthält. Das Reaktionsgemisch wird anschließend bei 80°C unter Schutzgas 24 h lang bei dieser Temperatur gerührt. Die anschließende Aufarbeitung erfolgt analog Beispiel 2a.

Es wurde eine Aufweitung des roentgenometrisch gemessenen Schichtabstandes auf 3,2 nm festgestellt.

Beispiel 3

140 g des nach Beispiel 2a hergestellten Hydrotalcits werden in einen Laborofen 3 h bei 550 °C calciniert. Dann wird der calcinierte Hydrotalcit noch bei einer Temperatur von etwa 200°C dem Ofen entnommen und in einen Exsikkator überführt, der anschließend auf 10 mbar evakuiert wird. Nach Erkalten wird der calcinierte Hydrotalcit in 5 Liter decarbonisiertem Wasser suspendiert, wobei durch eine geeignete Reaktionsführung die Wiederaufnahme von CO₂ aus der Atmosphäre verhindert werden muß. Die Suspension wird anschließend auf 80°C aufgeheizt, und unter Rühren werden 3 Liter einer Natriumstearatlösung zugegeben, die 150 g Natriumstearat enthält.

Das Reaktionsgemisch wird noch 24 h bei 80°C weitergerührt und anschließend analog zu Beispiel 1b weiterverarbeitet.

Es wurde eine Aufweitung des roentgenometrisch gemessenen Schichtabstandes auf 3,2 nm festgestellt.

Beispiel 4

Herstellung von erfindungsgemäßen Hydrotalcit-Stearinsäure-Interkalaten nach der Templatmethode

In einem 10-Liter-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Stickstoff-Schutzgaseinleitung werden in 5 Liter demineralisiertem und decarbonisiertem Wasser 150 g Natriumstearat unter Rühren bei 80°C gelöst. Dann gibt man unter Rühren 2 Liter einer wäßrigen Magnesiumchloridlösung zu, die 203 g MgCl₂ x 6 H₂O enthält. Anschließend gibt man ebenfalls unter Rühren 1 Liter einer wäßrigen Natriumaluminatlösung zu, die 60 g NaAl(OH)₄ enthält. Abschließend wird der pH-Wert mit 10%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 11,0 eingestellt. Das Reaktionsgemisch wird dann unter Ausschluß von CO₂ 24 h

bei 80°C gerührt. Die anschließende Aufarbeitung erfolgt analog zu Beispiel 1b.

Es wurde eine Aufweitung des roentgenometrisch gemessenen Schichtabstandes auf 3,2 nm festgestellt.

Beispiel 5

Herstellung von Hydrotalcit-Hydroxystearinsäure-Interkalaten nach der Templatmethode

In einem 10-Liter-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Stickstoff-Schutzgaseinleitung werden in 5 Liter demineralisiertem und decarbonisiertem Wasser 140 g Natrium-Hydroxystearat unter Rühren gelöst. Dann gibt man unter Rühren 2 Liter einer wäßrigen Magnesiumchloridlösung zu, die 203 g $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ enthält. Anschließend gibt man ebenfalls unter Rühren 1 Liter einer wäßrigen Natriumaluminatlösung zu, die 60 g $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ enthält. Abschließend wird der pH-Wert mit 10%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 11,0 eingestellt. Das Reaktionsgemisch wird dann unter Ausschluß von CO_2 24 h bei 80°C gerührt. Die anschließende Aufarbeitung erfolgt analog zu Beispiel 1b.

Es wurde eine Aufweitung des roentgenometrisch gemessenen Schichtabstandes auf 3,0 nm festgestellt.

Beispiel 6

Herstellung von Hydrotalcit-Ölsäure-Interkalaten nach der Templatmethode

In einem 10-Liter-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Stickstoff-Schutzgaseinleitung werden in 5 Liter demineralisiertem und decarbonisiertem Wasser 150 g Natriumoleat unter Rühren gelöst. Dann gibt man unter Rühren 2 Liter

einer wäßrigen Magnesiumchloridlösung zu, die 203 g $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ enthält. Anschließend gibt man ebenfalls unter Rühren 1 Liter einer wäßrigen Natriumaluminatlösung zu, die 60 g $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ enthält. Abschließend wird der pH-Wert mit 10%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 11,0 eingestellt. Das Reaktionsgemisch wird unter Ausschluß von CO_2 24 h bei 80°C gerührt. Die anschließende Aufarbeitung erfolgt analog zu Beispiel 1b.

Es wurde eine Aufweitung des roentgenometrisch gemessenen Schichtabstandes auf 3,5 nm festgestellt.

Beispiel 7

Herstellung von Hydrotalcit-Methacrylsäure-Interkalaten nach der Templatmethode

In einem 10-Liter-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Stickstoff-Schutzgaseinleitung werden in 5 Liter demineralisiertem und decarbonisiertem Wasser 50 g Natriummethacrylat unter Rühren gelöst. Dann gibt man unter Rühren 2 Liter einer wäßrigen Magnesiumchloridlösung zu, die 203 g $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ enthält. Anschließend gibt man ebenfalls unter Rühren 1 Liter einer wäßrigen Natriumaluminatlösung zu, die 60 g $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ enthält. Abschließend wird der pH-Wert mit 10%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 11,0 eingestellt. Das Reaktionsgemisch wird dann unter Ausschluß von CO_2 24 h bei 80°C gerührt. Die anschließende Aufarbeitung erfolgt analog zu Beispiel 1b.

Es wurde eine Aufweitung des roentgenometrisch gemessenen Schichtabstandes auf 2,2 nm festgestellt.

Beispiel 8

Herstellung von Hydrotalcit-Aminododecansäure-Interkalaten nach der Templatmethode

In einem 10-Liter-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Stickstoff-Schutzgaseinleitung werden in 4 Liter demineralisiertem und decarbonisiertem Wasser 120 g Natriumsalz der Aminododecansäure unter Rühren gelöst. Dann gibt man unter Rühren 2 Liter einer wäßrigen Magnesiumchloridlösung zu, die 203 g $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ enthält. Anschließend gibt man ebenfalls unter Rühren 1 Liter einer wäßrigen Natriumaluminatlösung zu, die 60 g $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ enthält. Abschließend wird der pH-Wert mit 10%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 11,0 eingestellt. Das Reaktionsgemisch wird dann unter Ausschluß von CO_2 24 h bei 80°C gerührt. Die anschließende Aufarbeitung erfolgt analog zu Beispiel 1b.

Es wurde eine Aufweitung des roentgenometrisch gemessenen Schichtabstandes auf 1,8 nm festgestellt.

Beispiel 9

Herstellung von Hydrotalcit-Dodecylsulfonsäure-Interkalaten nach der Templatmethode

In einem 10-Liter-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Stickstoff-Schutzgaseinleitung werden in 5 Liter demineralisiertem und decarbonisiertem Wasser 140 g Natriumsalz der Dodecylsulfonsäure unter Rühren gelöst. Dann gibt man unter Rühren 2 Liter einer wäßrigen Magnesiumchloridlösung zu, die 203 g $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ enthält. Anschließend gibt man ebenfalls unter Rühren 1 Liter einer wäßrigen Natriumaluminatlösung zu, die 60 g $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ enthält. Abschließend wird der pH-Wert mit 10%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 11,0

eingestellt. Das Reaktionsgemisch wird dann unter Ausschluß von CO₂ 24 h bei 80°C gerührt. Die anschließende Aufarbeitung erfolgt analog zu Beispiel 1b.

Es wurde eine Aufweitung des roentgenometrisch gemessenen Schichtabstandes auf 3,8 nm festgestellt.

Beispiel 10

Herstellung von Verbundmaterialien aus Polymethylmethacrylat und dem Hydrotalcit-Stearinsäure-Interkalat nach Beispiel 1b

Mit Hilfe eines hochscherenden Rührwerkes Planimax® der Fa. Molteni werden in ein Polymethylmethacrylat-Prepolymer (Acrifix 190® der Fa. Röhm GmbH) 5 bzw. 10% des nach Beispiel 1b hergestellten Hydrotalcit-Stearinsäure-Interkalats eingegrührt. Die Homogenisierung erfolgt über 30 min bei Raumtemperatur bei höchster Drehzahl. Dann wird ebenfalls unter kräftigem Rühren 1% Benzoylperoxid zur Vernetzung zugegeben, und die Mischung wird zwischen zwei Glasplatten gegossen, die durch einen elastischen Gummiring voneinander getrennt sind. Das Gußstück wird anschließend bei 80° im Trockenschrank über 24 h ausgehärtet. Danach kann das Gußstück in Form einer planaren Platte entnommen werden und es können die entsprechenden Prüfkörper für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften ausgefräst werden.

Beispiel 11

Herstellung von Verbundmaterialien aus Polymethylmethacrylat und einem Hydrotalcit-Methacrylsäure-Interkalat nach Beispiel 7

Mit Hilfe eines hochscherenden Rührwerkes Planimax® der Fa. Molteni werden in ein Polymethylmethacrylat-Prepolymer

(Acrifix 190® der Fa. Röhm GmbH) 5 bzw. 10% des nach Beispiel 7 hergestellten Hydrotalcit-Stearinsäure-Interkalats eingerührt. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie nach Beispiel 10.

Beispiel 12

Herstellung von Verbundmaterialien aus Polymethylmethacrylat und einem Hydrotalcit-Ölsäure-Interkalat nach Beispiel 8

Mit Hilfe eines hochscherenden Rührwerkes Planimax® der Fa. Molteni werden in ein Polymethylmethacrylat-Prepolymer (Acrifix 190® der Fa. Röhm GmbH) 5 bzw. 10% des nach Beispiel 8 hergestellten Hydrotalcit-Stearinsäure-Interkalats eingerührt. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie nach Beispiel 10.

Beispiel 13 (Vergleichsbeispiel)

Herstellung von Verbundmaterialien aus mit Natriumstearat oberflächenmodifiziertem Hydrotalcit und Polymethylmethacrylat

Mit Hilfe eines hochscherenden Rührwerkes Planimax® der Fa. Molteni werden in ein Polymethylmethacrylat-Prepolymer (Acrifix 190® der Fa. Röhm GmbH) 5 bzw. 10% des nach Beispiel 2b hergestellten oberflächenmodifizierten Hydrotalcits eingerührt. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie nach Beispiel 10.

Mit den Verbundmaterialien nach den Beispielen 11 bis 13 wurde der Young-Modul nach ISO 527/95 mit einer Zuggeschwindigkeit von 5 mm/min bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I angegeben.

Tabelle I

Beispiel	Füllstoffgehalt [%]	Young Modul [MPa]	Schichtreflex [nm]
11	0	2500	-
11	5	2900	kein
11	10	3400	kein
12	5	2800	kein
12	10	3300	kein
13	5	2600	0,76
13	10	2800	0,76

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Beispiele einen höheren Young-Modul zeigten als die Vergleichsbeispiele. Ferner wurde durch visuelle Beobachtung festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Beispiele eine höhere Transparenz als die Vergleichsbeispiele hatten.

Ferner wurde das Brandverhalten der Verbundmaterialien nach den Beispielen 11 bis 13 mit Hilfe eines Cone-Kalorimeters der Fa. Fire Testing Technology Limited U.K. (Scheiben 75 mm Durchmesser, 7 mm dick) gemäß ISO 5660 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II angegeben.

Tabelle II

Beispiel	Füllstoff- gehalt [%]	Kohle-Bil- dung [%]	Maximale Exothermie [KW/m ²]	Gesamte Exothermie [MJ/m ²]
11	0	0	780	380
11	5	10	550	280
11	10	16	400	210
12	5	11	590	300
12	10	15	430	230
13	5	5	690	340
13	10	9	510	300

Die Ergebnisse von Tabelle II zeigen, daß die erfindungsgemäßen Proben eine höhere Kohlebildung zeigten, d.h., die Proben verschmorten, ohne zu brennen.

Beispiel 14Herstellung von Verbundmaterialien aus Epoxidharz und Hydro-
talcit-Hydroxystearinsäure-Interkalat gemäß Beispiel 5

In einem hochscherenden Planetenrührer (Planimax® der Fa. Molteni) werden 150 g Epoxidharz Araldit CY 225® der Fa. Ciba Geigy vorgelegt. Dann werden entsprechend den Mengenangaben gemäß Tabelle III die erfindungsgemäßen Hydrotalcit-Hydroxy-Stearinsäure-Interkalate gemäß Beispiel 5 eingerührt. Nach einer Rührzeit von 30 min erfolgt die Zugabe von 120 g des Anhydridhärters Araldit HY 925® (Ciba Geigy). Die Mischung wird auf einen Druck von 30 mbar evakuiert und auf 80°C aufgeheizt. Wenn eine Viskosität von 20 000 mPaS erreicht ist, wird das Harz in eine Silikonharzform mit den Abmessungen 200

mm Länge, 200 mm Breite und 4 mm Dicke gegossen. Die Form wird anschließend bei 140°C über 14 h in einem Trockenofen ausgehärtet.

Beispiel 15 (Vergleichsbeispiel)

Herstellung von Verbundmaterialien aus Epoxidharz und oberflächlich modifiziertem Hydrotalcit gemäß Beispiel 2b

Die Herstellung erfolgte analog zu Beispiel 14, wobei das in Beispiel 14 verwendete Hydrotalcit-Hydroxystearinsäure-Interkalat durch einen oberflächenmodifizierten Hydrotalcit gemäß Beispiel 2b ersetzt wurde.

Mit den Proben von Beispiel 14 und 15 wurde der Young-Modul bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle III angegeben.

Tabelle III

Beispiel	Füllstoffgehalt [%]	Young Modul [MPa]	Schichtreflex [nm]
14	0	3100	-
14	5	3800	kein
14	10	4500	kein
15	5	3300	0,76
15	10	3500	0,76

Tabelle III zeigt, daß die erfindungsgemäßen Proben einen höheren Young-Modul zeigten.

Beispiel 16Herstellung von Verbundmaterialien aus Polyurethan-elastomeren und Hydrotalcit-Hydroxystearinsäure-Interkalat gemäß Beispiel 5

In einem hochscherenden Planetenrührwerk (Planimax® der Fa. Molteni) werden 100 g des oligomeren Polyols (Desmophen PU 21-IK-01® der Fa. Bayer AG) vorgelegt. Dann wird entsprechend dem Füllstoffgehalt aus Tabelle IV das Hydroxystearinsäure-Hydrotalcit-Interkalat gemäß Beispiel 5 zugegeben und noch 30 min weitergerührt. Anschließend wird die Mischung auf 100°C erwärmt und auf 3 mbar evakuiert, um Wasserspuren zu entfernen. Anschließend gibt man 0,6 g Desmorapid DB® (Hersteller Bayer AG) und rührt weitere 10 min. Dann läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und gibt 8,8 g der Diisocyanatkomponente (Baymidur KL3/5002® der Fa. Bayer AG) hinzu. Nach weiteren 10 min Rühren bei Raumtemperatur evakuiert man abermals auf ein Vakuum von 3 mbar, um eventuell entstehende Gasblasen zu entfernen. Die Mischung wird anschließend in eine Silikongummi-form mit den Dimensionen 200 mm Breite, 200 mm Länge und 4 mm Dicke gegossen. Die Aushärtung erfolgt bei 80°C über einen Zeitraum von 24 h in einem Trockenofen.

Beispiel 17 (Vergleich)Herstellung von Verbundmaterialien aus Polyurethanelastomeren und unmodifiziertem Hydrotalcit in der Carbonatform (Vergleichsbeispiel)

In einem hochscherenden Planetenrührwerk (Planimax® der Fa. Molteni) werden 100 g des oligomeren Polyols (Desmophen PU 21-IK-01® der Fa. Bayer AG) vorgelegt. Dann wird entsprechend dem Füllstoffgehalt aus Tabelle IV der unmodifizierte Hydrotalcit in der Carbonatform gemäß Beispiel 2a zugegeben und noch 30

min weitergerührt. Dann wird die Mischung auf 100°C erwärmt und auf 3 mbar evakuiert, um Wasserspuren zu entfernen. Anschließend gibt man 0,6 g Desmorapid DB® (Hersteller Bayer AG) zu und rührt weitere 10 min. Dann läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und gibt 8,8 g der Diisocyanatkomponente (Baymidur KL3/5002® der Fa. Bayer AG) hinzu. Nach weiteren 10 min Rühren bei Raumtemperatur evakuiert man abermals auf ein Vakuum von 3 mbar, um eventuell entstehende Gasblasen zu entfernen. Die Mischung wird anschließend in eine Metallform mit den Dimensionen 200 mm Breite, 200 mm Länge und 4 mm Dicke gegossen. Die Aushärtung erfolgt bei 80°C über einen Zeitraum von 24 h in einem Trockenofen.

Mit den Proben nach den Beispielen 16 und 17 wurden der Young-Modul, die Zugfestigkeit (ISO 527T2/93) und die Reißdehnung (ISO 527T2/93) bei einer Zuggeschwindigkeit von 100 mm/min bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV angegeben.

Tabelle IV

Beispiel	Füllstoffgehalt [%]	Young Modul [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Reißdehnung [%]	Schichtreflex [nm]
16	0	3,5	0,7	60	-
16	5	4,3	1,4	95	kein
16	10	5,1	2,2	110	kein
17	5	3,8	0,9	75	0,76
17	10	4,2	1,2	90	0,76

Die Ergebnisse von Tabelle IV zeigen, daß die erfindungsgemäßen Proben nicht nur einen höheren Young-Modul, sondern auch eine höhere Zugfestigkeit und Reißdehnung hatten.

Patentansprüche

1. Verbundmaterial, enthaltend eine Polymermatrix und organisch modifizierte Doppelschichthydroxide, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelschichthydroxide mit monomeren oder oligomeren anionischen organischen Verbindungen mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen oder, wenn die Verbindungen weniger als 6 Kohlenstoffatome enthalten, mindestens eine Doppelbindung vorhanden ist, interkaliert sind, wobei der roentgenometrisch bestimmbare Abstand zwischen den Schichten des interkalierten Doppelschichthydroxids vor dem Einbau in die Polymermatrix mindestens 1,5 nm beträgt.
2. Verbundmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mit den anionischen organischen Verbindungen interkalierten Doppelschichthydroxide vor dem Einbau in die Polymermatrix einen Schichtabstand von mindestens 2,0 nm aufweisen.
3. Verbundmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der mit den anionischen organischen Verbindungen interkalierten Doppelschichthydroxide etwa 0,05 bis 100 Gewichtsteile, vorzugsweise etwa 1 bis 80 Gewichtsteile, insbesondere etwa 2 bis 20 Gewichtsteile je 100 Gewichtsteile Polymer beträgt.
4. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelschichthydroxide mit den Anionen von unsubstituierten oder substituierten aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren, ungesättigten Carbonsäuren sowie von Dicarbonsäuren und deren Halbestern sowie von aliphatischen und aromatischen Sulfonsäuren, Schwefelsäuren, Phosphorsäuren, Phosphonsäuren und/oder Phosphinsäuren und deren Teilestern interkaliert sind.

5. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenstoffzahl der monomeren Interkalationsmoleküle bis 50, vorzugsweise bis 30 Kohlenstoffatome pro anionische Gruppe beträgt.

6. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in den organisch interkalierten Doppelschichthydroxiden mehr als 5%, insbesondere etwa 5 bis 100%, vorzugsweise etwa 40 bis 100% der anorganischen Ionen durch organische Ionen ausgetauscht sind.

7. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix mindestens ein Polymer aus der Gruppe der Polyolefine, Polyhalogenkohlenwasserstoffe, Epoxide, Polyester, Acrylate, Methacrylate, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyamide, Polycarbonate und Kautschuk enthält.

8. Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 7, welches folgende Schritte umfaßt:

- a) Herstellung eines organisch interkalierten Doppelschichthydroxids, wie in Anspruch 1 definiert;
- b) Einarbeitung des organisch interkalierten Doppelschichthydroxids in ein Monomer, Oligomer oder Polymer;
- c) ggf. Durchführung einer Polykondensation, Polymerisation oder einer thermischen bzw. chemischen Vernetzung der Monomere bzw. Oligomere; und
- d) Weiterverarbeitung des erhaltenen Verbundmaterials durch Gießen, Extrudieren und/oder Spritzgießen.

9. Verwendung der mit monomeren oder oligomeren anionischen organischen Verbindungen interkalierten Doppelschichthydroxyde (wie in Anspruch 1 definiert) als Nano-Composit-Füllstoffe in einer Polymermatrix.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

/EP 99/04980

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K3/22 C08K7/22 C08K9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 578 286 A (HORN JR WILLIAM E ET AL) 26 November 1996 (1996-11-26) column 6, line 11 -column 7, line 4; claims 1,14,16,21; examples 11,17,18 column 7, line 36-43	1-9
E	WO 99 35185 A (TNO ;FISCHER HARTMUT RUDOLF (NL); GIELGENS LEON HUBERTUS (NL)) 15 July 1999 (1999-07-15) page 8, line 11 -page 9, line 5; claims 1,7,8,12; example 1	1-9
X	US 4 686 791 A (MIYATA SHIGEO) 18 August 1987 (1987-08-18) column 3, line 28-52 column 4, line 59 -column 5, line 4; claim 1; example 4	1-9

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 January 2000

Date of mailing of the international search report

27/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rousseau, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/JP 99/04980

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 416 141 A (ENDRES HELMUT ET AL) 16 May 1995 (1995-05-16) column 2, line 30-64; claims 1,17; table 2 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ation on patent family members

nal Application No

/EP 99/04980

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5578286 A	26-11-1996	US 5514361 A	07-05-1996
		AT 186281 T	15-11-1999
		AU 704214 B	15-04-1999
		AU 1559395 A	07-03-1996
		BR 9508872 A	06-01-1998
		CA 2197664 A	22-02-1996
		DE 69513182 D	09-12-1999
		EP 0776317 A	04-06-1997
		HU 77873 A	28-09-1998
		JP 10503465 T	31-03-1998
		SK 21197 A	10-12-1997
		WO 9605140 A	22-02-1996
		US 5728363 A	17-03-1998
		US 5776424 A	07-07-1998
		US 5728364 A	17-03-1998
		US 5728365 A	17-03-1998
		US 5728366 A	17-03-1998
		US 5730951 A	24-03-1998
		AU 708168 B	29-07-1999
		AU 1559495 A	29-11-1995
		BR 9507557 A	05-08-1997
		CA 2189020 A	09-11-1995
		CZ 9603162 A	16-04-1997
		EP 0759888 A	05-03-1997
		HU 75979 A	28-05-1997
		JP 9512519 T	16-12-1997
		SK 139596 A	06-08-1997
		WO 9529874 A	09-11-1995
WO 9935185 A	15-07-1999	NL 1008003 C	12-07-1999
		AU 1891999 A	26-07-1999
		AU 1892099 A	26-07-1999
		WO 9935186 A	15-07-1999
US 4686791 A	18-08-1987	JP 1423407 C	15-02-1988
		JP 60104141 A	08-06-1985
		JP 62031744 B	10-07-1987
		CA 1255092 A	06-06-1989
		DE 3466549 A	05-11-1987
		EP 0142773 A	29-05-1985
		ES 537527 A	16-10-1985
US 5416141 A	16-05-1995	DE 4117035 A	26-11-1992
		WO 9220732 A	26-11-1992
		EP 0586436 A	16-03-1994
		JP 6507658 T	01-09-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04980

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K3/22 C08K7/22 C08K9/04

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 578 286 A (HORN JR WILLIAM E ET AL) 26. November 1996 (1996-11-26) Spalte 6, Zeile 11 - Spalte 7, Zeile 4; Ansprüche 1,14,16,21; Beispiele 11,17,18 Spalte 7, Zeile 36-43	1-9
E	WO 99 35185 A (TNO ; FISCHER HARTMUT RUDOLF (NL); GIELGENS LEON HUBERTUS (NL)) 15. Juli 1999 (1999-07-15) Seite 8, Zeile 11 - Seite 9, Zeile 5; Ansprüche 1,7,8,12; Beispiel 1	1-9
X	US 4 686 791 A (MIYATA SHIGEO) 18. August 1987 (1987-08-18) Spalte 3, Zeile 28-52 Spalte 4, Zeile 59 - Spalte 5, Zeile 4; Anspruch 1; Beispiel 4	1-9

	---/---	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Januar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rousseau, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

/EP 99/04980

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>US 5 416 141 A (ENDRES HELMUT ET AL) 16. Mai 1995 (1995-05-16) Spalte 2, Zeile 30-64; Ansprüche 1,17; Tabelle 2</p> <p>-----</p>	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP 99/04980

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5578286 A	26-11-1996	US 5514361 A	07-05-1996
		AT 186281 T	15-11-1999
		AU 704214 B	15-04-1999
		AU 1559395 A	07-03-1996
		BR 9508872 A	06-01-1998
		CA 2197664 A	22-02-1996
		DE 69513182 D	09-12-1999
		EP 0776317 A	04-06-1997
		HU 77873 A	28-09-1998
		JP 10503465 T	31-03-1998
		SK 21197 A	10-12-1997
		WO 9605140 A	22-02-1996
		US 5728363 A	17-03-1998
		US 5776424 A	07-07-1998
		US 5728364 A	17-03-1998
		US 5728365 A	17-03-1998
		US 5728366 A	17-03-1998
		US 5730951 A	24-03-1998
		AU 708168 B	29-07-1999
		AU 1559495 A	29-11-1995
		BR 9507557 A	05-08-1997
		CA 2189020 A	09-11-1995
		CZ 9603162 A	16-04-1997
		EP 0759888 A	05-03-1997
		HU 75979 A	28-05-1997
		JP 9512519 T	16-12-1997
		SK 139596 A	06-08-1997
		WO 9529874 A	09-11-1995
WO 9935185 A	15-07-1999	NL 1008003 C	12-07-1999
		AU 1891999 A	26-07-1999
		AU 1892099 A	26-07-1999
		WO 9935186 A	15-07-1999
US 4686791 A	18-08-1987	JP 1423407 C	15-02-1988
		JP 60104141 A	08-06-1985
		JP 62031744 B	10-07-1987
		CA 1255092 A	06-06-1989
		DE 3466549 A	05-11-1987
		EP 0142773 A	29-05-1985
		ES 537527 A	16-10-1985
US 5416141 A	16-05-1995	DE 4117035 A	26-11-1992
		WO 9220732 A	26-11-1992
		EP 0586436 A	16-03-1994
		JP 6507658 T	01-09-1994

